

File 350:Derwent World Pat. 1963-1980/UD=9708

(c) 1997 Derwent Info Ltd

*File 350: ** Japanese Users move from File 351 to 352, March 1, 1997.
See HELP NEWS 350 for information about reload and Japanese Users. **

| Set | Items | Description |
|-------------------|-------|---------------|
| --- | ----- | ----- |
| ?ss pn=DE 2947873 | | |
| S1 | 1 | PN=DE 2947873 |
| ?t s1/4/1 | | |

1/4/1

DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.

(c) 1997 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

FN- World Patents Index (DIALOG File 350

AX- 80-51898C/30|

AX- <XRAM> C80-C51898|

TI- Polarisation of polymer moulding, esp. film with high field strength -
for use as electroacoustic transducer and for temp. measurement|

DE- PIEZOELECTRIC PYROELECTRIC MICROPHONE LOUDSPEAKER|

PA- (DEAK) AKAD WISSENSCHAFT DDR|

AU- <INVENTORS> DANZ R; STARK W; BURKHARD E|

NP- 007|

PN- <BASIC> DE 2947873 A 800717 8030|

PN- <EQUIVALENTS> DD 141881 A 800521 8034; DD 143123 A 800730 8038; JP
55106233 A 800814 8039; DD 141881 B 810729 8143; US
4381534 A 830426 8319; SU 1448368 A 881230 8928|

AN- <PRIORITIES> DD 212341 (790424); DD 210275 (781229)|

AB- <BASIC> In the polarisation of polymer mouldings having electrically
conductive contacts on both sides with high field strengths, the
polarisation voltage $U_p(t)$ corresponds at least to an initial field
strength of 4000 kV cm⁻¹. It is applied at temps. pref. above $2/3 T_m$
by variable high voltage-resistant, charge-limiting polarisation
capacitors of capacity C2 to the polymer moulding of capacity C1. In
the initial state, $C2 \gg C1$ and C2 is such that the initial max.
polarisation voltage $U_p(t_0)$ is applied to the polymer film only
briefly and falls to a value $U_p(t)$ which is ca. $1/2 U_p(t_0)$, after
subsequent polarisation.

The prods. have piezo- and/or pyro-electric and non-linear optical
properties and are useful as electroacoustic transducers and for temp.
measurement, e.g. in microphones, loudspeakers, ultrasonic transducers
and in the detection of laser radiation.|

FS- CPI; EPI|

DC- A85; L03; V06; A18; A28; V01; R42; R46; |

IC- C08J-007/00; H01G-007/02; H01L-041/22|

MC- A10-E10; L03-D01B; V01-B02B; V06-A01; V06-E02; V06-L02A12-E12|

?logoff

10mar97 13:32:38 User116074 Session D1714.2

\$3.49 0.016 Hrs File350

\$2.40 1 Type(s) in Format 4

\$2.40 1 Types

\$5.89 Estimated cost File350

\$0.19 TYMNET

\$6.08 Estimated cost this search

\$6.21 Estimated total session cost 0.020 Hrs.

Logoff: level 97.02.10 D 13:32:38

PN- <BASIC> DE 2947873 A 800717 8030|
PN- <EQUIVALENTS> DD 141881 A 800521 8034; DD 143123 A 800730 8038; JP
55106233 A 800814 8039; DD 141881 B 810729 8143; US
4381534 A 830426 8319; SU 1448368 A 881230 8928|
AN- <PRIORITIES> DD 212341 (790424); DD 210275 (781229)|

AB- <BASIC> In the polarisation of polymer mouldings having electrically conductive contacts on both sides with high field strengths, the polarisation voltage $U_p(t)$ corresponds at least to an initial field strength of 4000 kV cm⁻¹. It is applied at temps. pref. above $2/3 T_m$ by variable high voltage-resistant, charge-limiting polarisation capacitors of capacity C2 to the polymer moulding of capacity C1. In the initial state, $C2 \gg C1$ and C2 is such that the initial max. polarisation voltage $U_p(t_0)$ is applied to the polymer film only briefly and falls to a value $U_p(t)$ which is ca. $1/2 U_p(t_0)$, after subsequent polarisation.

The prods. have piezo- and/or pyro-electric and non-linear optical properties and are useful as electroacoustic transducers and for temp. measurement, e.g. in microphones, loudspeakers, ultrasonic transducers and in the detection of laser radiation.|

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 08 J 7/00

H 01 G 7/02

H 01 L 41/22

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 47 873 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 29 47 873

⑫

Aktenzeichen: P 29 47 873.7

⑬

Anmeldetag: 28. 11. 79

⑭

Offenlegungstag: 17. 7. 80

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

29. 12. 78 DDR WP 210275

24. 4. 79 DDR WP 212341

㉔

Bezeichnung:

Verfahren und Anordnung zur Polarisierung von Polymerformkörpern

㉕

Anmelder:

Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR 1199 Berlin

㉖

Erfinder:

Danz, Rudi, Dipl.-Phys. Dr., DDR 1530 Teltow;
Stark, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr., DDR 1532 Kleinmachnow;
Burkhard, Elling, Dipl.-Phys., DDR 1500 Potsdam;
Ruscher, Christian, Prof. Dipl.-Phys. Dr., DDR 1530 Teltow;
Schwarz, Wolfgang, Dipl.-Oec., DDR 1532 Stahnsdorf

DE 29 47 873 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polarisierung von beidseitig mit elektrisch leitenden Kontakten versehenen Polymerformkörpern mit hohen Feldstärken, gekennzeichnet dadurch, daß die Polarisierungsspannung $U_p(t)$ mindestens einer anfänglichen Feldstärke von 4000 kVcm^{-1} entspricht und bei Temperaturen vorzugsweise oberhalb $\frac{2}{3} T_m$ mittels variabler hochspannungsfester ladungsbegrenzender Polarisierungskondensatoren der Kapazität C_2 an die Polymerformkörper der Kapazität C_1 angelegt wird, wobei als Ausgangszustand $C_2 \gg C_1$ gilt und C_2 auf die Weise gewählt wird, daß die anfängliche maximale Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ nur kurzzeitig am Polymerfilmkörper anliegt und nach erfolgter Polarisierung auf einen Wert $U_p(t)$ absinkt, der etwa die Hälfte von $U_p(t_0)$ beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerformkörper Folien auf der Basis von Polymeren mit polaren Molekülgruppen, vorzugsweise halogenierte Vinylpolymere, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyacrylnitril und Polycarbonate verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß zur Steuerung der Polarisierung die parallel zum Polarisierungskondensator gemessene Spannung verwendet wird.

4. Anordnung zur Polarisierung von Polymerformkörpern mittels Gleichspannungsquelle, Temperier- und Meßeinrichtung, gekennzeichnet dadurch, daß ein hochspannungsfester, variabler Polarisierungskondensator (2) mit dem beidseitig mit elektrisch leitenden Kontakten versehenen Polymerformkörper (1) durch Parallelschaltung über einen Schalter (12) und einen Reihenwiderstand (13) wahlweise mit der Gleichspannungsquelle (3) oder mit dem Polymerformkörper (1) elektrisch verbunden ist.
5. Anordnung nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Meß- und Steuereinrichtung ein hochohmiger Spannungsmesser 6 eingesetzt wird, der ebenso, wie der zu polarisierende Polymerformkörper 1, einseitig auf Massepotential liegt.

Verfahren und Anordnung zur Polarisierung von Polymerformkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung, die eine optimale Polarisierung von Polymerformkörpern ermöglichen. Polymerformkörper, die in ihrer Primärstruktur polare Molekülgruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylidenfluorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylchlorid, Polyamid-11, -7, -55 oder Polyester, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyacrylnitril, Polycarbonate, zeichnen sich nach einer Polarisierung im elektrischen Feld durch piezo- und/oder pyroelektrische sowie nichtlineare optische Eigenschaften aus und finden deshalb als elektroakustische Wandler sowie Temperaturmeßelemente eine immer breitere Anwendung. Sie werden z.B. mit Erfolg in Mikrofonen, Lautsprechern, Ultraschallwandlern und beim Nachweis von Laserstrahlung eingesetzt.

Der Polarisierung von Polymerformkörpern wurde bisher eine große Anzahl von Erfindungsbeschreibungen und Publikationen gewidmet (DE-OS 26 57 536, DE-OS 27 38 220, DE-OS 27 42 977, DE-OS 27 43 016; R. G. Kepler, R. A. Anderson: Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3, S. 1232; M. H. Litt, G. Hsu. P. Basu; Pyroelectricity and piezoelectricity in nylon 11. J. Appl. Phys. 48 (1977) 6, S. 2208). Bei der Polarisierung von Polymerformkörpern kommt es darauf an, mit einem vertretbaren technischen Aufwand eine optimale Polarisation zu erreichen. In diesem Zusammenhang ist es von Wichtigkeit, während des Polarisierungsprozesses starke elektrische Felder (nahe der Durchbruchfeldstärke) bei erhöhten Temperaturen auf die Polymerformkörper einwirken zu lassen, ohne daß elektrische Durchschläge auftreten.

In den Erfindungsbeschreibungen DE-OS 27 19 880 und DE-OS 27 19 881 werden eine Anordnung und ein Verfahren beschrieben, die auf der kombinierten Anwendung eines elektrischen Gleichfeldes mit einem impulsförmig angelegten elektrischen Feld beruhen.

Dieses Verfahren bzw. die entsprechende Anordnung haben die Nachteile, daß sie erstens einen komplizierten technischen Aufbau (z.B. aufwendige Versorgungsgeräte zur Erzeugung der Spannungsimpulse, kompliziertes Polarisierungsregime) aufweisen und zweitens nur mittlere pyroelektrische Koeffizienten erzeugen. Bei der in der Erfindungsbeschreibung DE-OS 27 19 881 beschriebenen Anordnung zur Polarisierung von Polymerformkörpern in starken elektrischen Feldern wird eine aufwendige Gerätetechnik benötigt. Zur Erzeugung der Polarisierungsspannung werden drei Gerätesysteme eingesetzt, wobei z.B. das dritte Gerätesystem aus zwei Hochspannungsquellen und einer komplizierten hochspannungsfesten Schalteinrichtung besteht. Bei anderen Verfahren (DE-OS 26 11 047, DE-AS 26 11 047) ist es prinzipiell unmöglich, mit hohen Feldstärken ohne Durchbrucherscheinungen zu polarisieren und neben einer zu geringen Polarisierung sind relativ große Polarisierungszeiten von Nachteil. Um die Nachteile der bekannten Verfahren und Anordnung zu überwinden, ist es erforderlich, eine Lösung zu finden, mit der eine optimale Polarisierung in kurzen Zeiten unter Verwendung einfacher technischer Mittel realisiert werden kann.

Es ist Zweck der Erfindung, ein Verfahren und eine Anordnung zu entwickeln, die eine effektive Polarisierung von beidseitig mit elektrisch leitenden Kontakten versehenen Polymerformkörpern in einem elektrischen Gleichfeld gestatten. Dabei soll eine optimale Polarisierung mit hoher Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit gewährleistet sein.

Die erfindungsgemäße Anordnung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren sollen mit einfachen technischen Mitteln realisierbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gestellt, ein Verfahren und eine Anordnung zu entwickeln, mit denen unter Anwendung relativ großer Feldstärken eine optimale Polarisation der beidseitig mit elektrisch leitenden Kontakten versehenen Polymerformkörper erreicht wird, ohne daß elektrische Durchschläge auftreten. Das erfindungsgemäße Verfahren soll sich dadurch auszeichnen, daß während des Polarisierungsprozesses die Messung der Polarisation möglich ist und damit eine Kontrolle und Steuerung seines Ablaufes realisiert werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. mit der erfindungsgemäßen Anordnung polarisierten Polymerformkörper sollen sowohl eine überdurchschnittlich große Polarisation als auch überdurchschnittlich große piezo- und/oder pyroelektrische Koeffizienten aufweisen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem bei der Polarisierung ein hochspannungsfester Polarisierungskondensator der Kapazität C_2 verwendet wird. Die Kapazität C_2 des Polarisierungskondensators wird so gewählt, daß zu Beginn der Polarisierung $C_2 \gg C_1$ (mindestens eine Zehnerpotenz) gilt, wobei C_1 die Kapazität des beidseitig mit elektrisch leitenden Kontakten (z.B. durch Metallisieren mit Aluminium) versehenen Polymerformkörpers darstellt. Der Polarisierungskondensator und der Polymerformkörper sind in einer geeigneten elektrischen Schaltung angeordnet, so daß unter der Bedingung $C_2 \gg C_1$ zu Beginn der Polarisierung nahezu die gesamte von einer Gleichspannungsquelle gelieferte Spannung U_G als Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$, deren Wert einer Feldstärke von mindestens 4000 kVcm^{-1} entsprechen soll, am Polymerformkörper anliegt und insbesondere bei erhöhten Polarisierungstemperaturen T_p , T_p vorzugsweise $\frac{2}{3} T_m$ (T_m -Schmelztemperatur des entsprechenden Polymerformkörpers), eine

Orientierung der polaren Molekülgruppen im Polymerformkörper in Richtung des angelegten elektrischen Feldes bewirkt. Dadurch steigt die Kapazität C_1 des Polymerformkörpers bei genügend hoher Feldstärke und Temperatur nahezu sprunghaft an und führt bei optimaler Abstimmung von C_2 mit dem zu erwartenden Kapazitätswachstum von C_1 in der entsprechenden elektrischen Schaltung zu einem raschen Abfall von $U_p(t_0)$ auf einen Wert $U_p(t)$, der unterhalb der Durchschlagsgrenze liegt, so daß selbst bei extrem großen Werten von $U_p(t_0)$ kein elektrischer Durchschlag auftreten kann, da die angelegte anfängliche extrem hohe Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ nur so lange anliegt, wie es zur Polarisierung notwendig ist.

In der ersten Variante der verwendeten elektrischen Schaltung ist gemäß Fig. 1 der z.B. beidseitig metallisierte Polymerformkörper 1 mit einem hochspannungsfesten Polarisierungskondensator 2 in Reihe geschaltet und wird durch eine Gleichspannungsquelle 3 mit der Gleichspannung U_G versorgt. Während die Metallisierung 4 mit einem Pol an der Gleichspannungsquelle 3 liegt, ist die Metallisierung 5 mit dem Polarisierungskondensator 2 verbunden. Zur Messung der am Polarisierungskondensator 2 anliegenden Spannung U_G wird ein hochohmiger Spannungsmesser 6 eingesetzt, der gemeinsam mit dem Polarisierungskondensator 2 und der Gleichspannungsquelle 3 einseitig auf Massepotential liegt.

Der Polymerformkörper 1 ist von dem Heizsystem 7 und der Kühlung 8 durch eine Quarz- oder Glimmerplatte 9 elektrisch isoliert. Zur Temperaturmessung ist auf der Quarzplatte 9 ein Thermoelement 10 angeordnet.

Nachdem der Polymerformkörper 1 mit Hilfe des Heizsystems 7 (Strahlungsheizung, Hochfrequenz- oder Widerstandsheizung, Heizung durch Temperierflüssigkeit) auf die Polarisierungstemperatur T_p gebracht wurde, legt man mit Hilfe der Gleichspannungsquelle 3 die Gleichspannung U_G

an das System Polarisierungskondensator 2 - Polymerformkörper 1 an. Durch die Reihenschaltung des Polymerformkörpers 1 und des Polarisierungskondensators 2 gemäß Fig. 1, liegt unmittelbar nach dem Einschalten der Gleichspannungsquelle 3 nahezu die gesamte Spannung U_G als Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ am Polymerformkörper 1 an, da im Ausgangszustand $C_2 \gg C_1$ gilt. Falls $U_p(t_0)$ genügend groß ist (Feldstärke mindestens 4000 kVcm^{-1}) und T_p so gewählt wird, daß eine genügend große Dipolbeweglichkeit in dem Polymerformkörper 1 gewährleistet ist, (T_p vorzugsweise oberhalb $\frac{2}{3} T_m$) orientieren sich die entsprechenden Dipolgruppen in Richtung des angelegten elektrischen Feldes. Infolge dieser Dipolorientierung im Polymerformkörper 1 nimmt die Kapazität C_1 entsprechend seiner Polarisationszunahme nahezu sprunghaft zu und C_1 erreicht einen Wert, der in der Nähe von C_2 liegt, falls C_2 entsprechend der zu erwartenden Kapazitätsänderung im Polymerformkörper 1 optimal gewählt wurde. D.h. aber, daß die anfängliche maximale Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$, nachdem sie im Polymerformkörper 1 eine Polarisationszunahme bewirkt hat, innerhalb Millisekunden partiell auf den Polarisierungskondensator 2 übergeht und auf diese Weise die zu Beginn der Polarisierung auftretende extreme elektrische Belastung des Polymerformkörpers 1 stark reduziert wird. Wenn z.B. die Kapazität C_1 des Polymerformkörpers 1 die Kapazität C_2 des Polarisierungskondensators 2 erreicht hat, dann gibt es eine Gleichverteilung der Spannung $U_p(t_0)$, und am Polymerformkörper 1 liegt als Polarisierungsspannung $U_p(t)$ nur noch die Hälfte von $U_p(t_0)$ an. Um eine effektive Abstimmung zwischen der Kapazität C_2 des Polarisierungskondensators 2 und der Kapazität C_1 des Polymerformkörpers 1 zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, einen variablen Polarisierungskondensator 2 zu verwenden.

In der zweiten Schaltungsvariante liegt gemäß Fig. 2 der beidseitig metallisierte Polymerformkörper 1 mit der einen Metallisierung 5 auf Massepotential. Die andere Metallisierung 4 ist über einen Widerstand 11 und über die bewegliche Zunge des Umschalters 12 (Stellung B) mit dem Polarisierungskondensator 2 verbunden. Der Polarisierungskondensator 2 steht des weiteren durch den Umschalter 12 (Stellung A) über einen Widerstand 13 mit der Gleichspannungsquelle 3 in Verbindung. Parallel zum Polymerformkörper 1 liegt ein hochohmiger Spannungsmesser 6. Die Gleichspannungsquelle 3, der Polarisierungskondensator 2 und der Spannungsmesser 6 liegen einseitig auf Massepotential. Der Polymerformkörper 1 steht in engem thermischen Kontakt zu einem Temperiersystem 14.

Nachdem der Polymerformkörper 1 mit Hilfe des Temperiersystems 14 auf die Polarisierungstemperatur T_p erwärmt wurde, wird der Polarisierungskondensator 2 durch die Gleichspannungsquelle 3 über den Widerstand 13 auf die Spannung U_G aufgeladen (Umschalter 12 in Stellung A). Zur Polarisierung wird der Umschalter 12 in die Stellung B gebracht, wobei der Polarisierungskondensator 2 von der Gleichspannungsquelle 3 getrennt und über den Reihenwiderstand 11 mit dem Polymerformkörper 1 nach Fig. 2 parallel geschaltet wird. Durch die Parallelschaltung des Polymerformkörpers 1 mit dem Polarisierungskondensator 2 liegt im Moment des Umschaltens nahezu die gesamte Spannung U_G als $U_p(t_0)$ am Polymerformkörper an, da im Ausgangszustand $C_2 \gg C_1$ gilt. Falls $U_p(t_0)$ genügend groß ist (Feldstärke mindestens 4000 kVcm^{-1}) und T_p so gewählt wird, daß eine genügend große Dipolbeweglichkeit in dem Polymerformkörper 1 gewährleistet ist (T_p vorzugsweise oberhalb $\frac{2}{3} T_m$), orientieren sich die entsprechenden Dipolgruppen in Richtung des angelegten elektrischen Feldes.

030029/0541

Durch diese Dipolorientierung kommt es, ebenfalls wie bei der Polarisierung nach der ersten Schaltungsvariante, zu einer nahezu sprunghaften Zunahme von C_1 , in deren Folge die anfängliche maximale Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ am Polymerformkörper 1 schnell auf einen Wert $U_p(t)$ absinkt, der unterhalb der Durchschlagsgrenze liegt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowohl in der ersten (Fig. 1) als auch zweiten Schaltungsvariante (Fig. 2), ist es möglich, die Polarisierung bei hohen Temperaturen mit Feldstärken durchzuführen, die mindestens doppelt so groß sind, wie die bei den bisher bekannten Verfahren. Bei optimaler Abstimmung zwischen C_1 und C_2 findet in den aufgezeigten Schaltungsanordnungen durch den Polarisierungskondensator 2 eine Ladungsbegrenzung am Polymerformkörper 1 derart statt, daß die für eine effektive Polarisierung notwendige sehr hohe Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ nur eine optimal kurze Zeit am Polymerformkörper 1 anliegt und genügend schnell unter die Durchschlagsspannung absinkt. Durch die Spezifität des Verfahrens ist es möglich, selbst in der Nähe von T_m mit überdurchschnittlich großen Feldstärken zu polarisieren. Zwischen dem Polarisierungskondensator 2 und dem Polymerformkörper 1 findet eine Wechselwirkung statt, die ein zeitlich optimales Absinken der maximalen Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ am Polymerformkörper 1 bewirkt. Je größer $U_p(t_0)$ - bei günstig gewähltem T_p - desto schneller wächst die Polarisierung im Polymerformkörper 1 an und desto kürzer ist auch die Zeit, während der $U_p(t_0)$ am Polymerformkörper 1 anliegt. Es ist daher möglich, bei Temperaturen T_p und mit Spannungen $U_p(t_0)$ zu polarisieren, bei denen ansonsten mit Sicherheit elektrische Durchschläge auftreten würden. Wenn die Polarisierung wesentlich oberhalb $\frac{2}{3} T_m$ durchgeführt wird, ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren günstig, unter Beibehaltung der Spannung $U_p(t)$ den Polymerformkörper schnell abzukühlen.

- 10.

Der in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellte Spannungsmesser 6 hat die Aufgabe, während der Polarisierung den zeitlichen Verlauf der Polarisierungsspannung $U_p(t)$ anzuzeigen. Aus dem Endwert von $U_p(t)$ ist es mit Kenntnis der Kapazität C_2 des Polarisierungskondensators und dem Anfangswert $U_p(t_0)$ möglich, die erreichte Polarisation des Polymerformkörpers 1 zu ermitteln. D.h., man kann somit den Polarisierungsprozeß steuern und das Polarisierungsregime auf die Weise beeinflussen, daß eine vorgegebene Polarisation im Polymerformkörper 1 realisiert wird. Zum anderen werden Kurzschlüsse, die im Polymerformkörper 1 infolge von Materialfehlern auftreten können, durch ein abrupte Entladung des Polymerformkörpers 1 angezeigt. Der Polarisierungsprozeß kann dann sofort unterbrochen und die Probe ausgesondert werden. Darüber hinaus ist eine nachfolgende Kontrolle der polarisierten Polymerformkörper nicht nötig, da aus dem angezeigten Endwert von $U_p(t)$ unmittelbar auf die Piezo- und Pyroelektrizität geschlossen werden kann. Die Messung von $U_p(t)$ ist hochohmig vorzunehmen, um eine Entladung des Systems Polymerformkörper 1/Polarisierungskondensator 2 über das Meßgerät zu vermeiden. Der in Fig. 2 dargestellte Reihenwiderstand 11 ermöglicht, die Anstiegszeit von $U_p(t_0)$ im Hinblick einer Optimierung des Polarisierungsprozesses zu variieren. Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Anordnung haben den Vorteil, daß mit extrem großen Feldstärken ohne Durchschläge polarisiert werden kann. Die polarisierten Polymerformkörper zeichnen sich durch überdurchschnittliche Werte sowohl für die Polarisation als auch für die piezoelektrischen und/oder pyroelektrischen Koeffizienten aus.

- 11. /

Die Polarisierungszeit liegt im Bereich von einigen Sekunden. Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Anordnung sind vorzugsweise bei der Polarisierung von als Film oder Folie vorliegenden Polymerformkörpern, die in ihrer Primärstruktur polare Molekülgruppen aufweisen, effektiv anwendbar.

Als Beispiel für solche Polymere seien halogenierte Vinylpolymere, Polyester und Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe sowie Polyacrylnitril und Polycarbonate genannt.

Ausführungsbeispiel 1 (Schaltungsvariante 1):

Polarisierung von Fluorpolymeren:

Ein vorwiegend in der Modifikation I vorliegender uniaxial orientierter Polyvinylidenfluorid-Film der Dicke von 0,01 mm wird beidseitig durch Bedampfen mit Aluminium metallisiert ($1,0 \text{ cm}^2$ kreisrunde Fläche) und auf eine Polarisierungstemperatur von 140°C gebracht. Der bei der Polarisierung verwendete Polarisierungskondensator hat eine Kapazität von 10 nF, die mehr als eine Größenordnung über der Kapazität des unbehandelten Polymerfilms liegt. Mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle wird an die Reihenschaltung Polarisierungskondensator/Polymerfilm eine Gleichspannung $U_G = 5 \text{ kV}$ angelegt. Unmittelbar nach dem Einschalten von U_G liegt nahezu der gesamte Wert von U_G als Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$ am Polymerfilm und bewirkt die Orientierung der Dipole. Der dadurch hervorgerufene schnelle Anstieg der Kapazität des Polymerfilms sorgt für eine Umverteilung der Spannung $U_p(t_0)$ auf den Polarisierungskondensator, so daß nach erfolgter Polarisierung nur noch 2,5 kV am Polymerfilm anliegen. Der Polymerfilm wird nach erfolgter Polarisierung unter Beibehaltung der Spannung auf Zimmertemperatur abgekühlt.

030029/0541

Nach dem aufgezeigten Polarisierungsprozeß erhält der Polyvinylidenfluorid-Film einen piezoelektrischen Koeffizienten von 60 pC/N und einen pyroelektrischen Koeffizienten von 8 nC/cm²K.

Bei der Polarisierung eines biaxial orientierten Polyvinylidenfluorid-Films (metallisierte Fläche 0,8 cm²) der Dicke von 0,006 mm wird unter Verwendung desselben Polarisierungskondensators eine Gleichspannung $U_G = 2,5$ kV bei einer Temperatur von 130 °C angelegt.

Auch hier kann die Polarisierung ohne elektrischen Durchschlag durchgeführt werden (piezoelektrischer Koeffizient 30 pC/N, pyroelektrischer Koeffizient 4 nC/cm²K).

Die Polarisierung von Polyvinylfluorid-Folien der Dicke von 0,015 mm (metallisierte Fläche 1 cm²) erfordert einen Polarisierungskondensator mit einer Kapazität von 1 nF.

Die Polarisierungstemperatur beträgt 110 °C. Es wird mit einer Gleichspannung $U_G = 6$ kV gearbeitet. Im Ergebnis der Polarisierung wurde bei diesem Beispiel ein pyroelektrischer Koeffizient von 2 nC/cm²K erhalten.

Ausführungsbeispiel 2 (Schaltungsvariante 1):

Polarisierung von Polyacrylnitril:

Bei der Polarisierung von Polyacrylnitril wird von hochorientierten Filmen (uniaxial orientiert) der Dicke von 0,01 mm ausgegangen (metallisierte Fläche 1 cm²). Die Kapazität des Polarisierungskondensators beträgt in diesem Fall 1,5 nF, die Spannung $U_G = 5$ kV. Die Polarisierung wird bei 120 °C nach dem bereits beschriebenen Regime durchgeführt. Der erhaltene pyroelektrische Koeffizient beträgt 4 nC/cm²K.

Ausführungsbeispiel 3 (Schaltungsvariante 1):

Polarisierung von Polyamiden:

Ein uniaxialer Polyamid-Film auf der Basis von Polyamid-11 der Dicke 0,010 wird beidseitig mit Aluminium metallisiert (metallisierte Fläche 1 cm²).

- 13. 17

Die Polarisierungstemperatur beträgt 120°C , und es wird eine Spannung $U_G = 5 \text{ kV}$ angelegt. Die Kapazität des Polarisierungskondensators beträgt 5 nF . Der Film wird 5 Minuten polarisiert und anschließend im elektrischen Feld auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Mit demselben Polarisierungsregime wurden auch aus einer 2 %igen Lösung in Ameisensäure erhaltene Filme (Dicke $0,010 \text{ mm}$) auf der Basis von Polyamid-7 und Polyamid-55 polarisiert. Die Filme wurden vor der Polarisierung vierfach gereckt und anschließend ebenfalls mit Aluminium metallisiert (Fläche $0,8 \text{ cm}^2$).

Die pyroelektrischen Koeffizienten betragen $2 \text{ nC/cm}^2\text{K}$ für Polyamid-11 und $3 \text{ nC/cm}^2\text{K}$ für die Polyamide-55 und -7.

Ausführungsbeispiel 4 (Schaltungsvariante 2):

Polarisierung von Polyvinylidenfluorid:

Ein vorwiegend in der Modifikation I vorliegender uniaxial orientierter Polyvinylidenfluorid-Film der Dicke von $0,012 \text{ mm}$ wird beidseitig durch Bedampfen mit Aluminium metallisiert ($1,0 \text{ cm}^2$ kreisrunde Fläche) und auf eine Polarisierungstemperatur von 120°C gebracht. Der bei der Polarisierung verwendete Polarisierungskondensator, der nach Fig. 2 mit dem Polymerfilm elektrisch angeordnet ist, hat eine Kapazität von 10 nF , die mehr als eine Größenordnung über der Kapazität der Ausgangsprobe liegt. Nachdem der Polarisierungskondensator mit Hilfe der Gleichspannungsquelle auf die Spannung $U_G = 5 \text{ kV}$ aufgeladen wurde, wird durch Betätigen des Umschalters der Polarisierungskondensator mit dem Polymerfilm elektrisch verbunden und gleichzeitig von der Gleichspannungsquelle getrennt. Der Reihenwiderstand zwischen Polymerfilm und Polarisierungskondensator wird zu $1 \text{ M}\Omega$ gewählt.

- 14.

12

Sobald die elektrische Verbindung zwischen Polarisierungskondensator und Polymerfilm hergestellt ist, liegt die Polarisierungsspannung $U_p(t_0)$, deren Größe nur wenig unter dem Wert von U_G liegt, am Polymerfilm an und bewirkt die Orientierung der Dipole. Dadurch steigt die Kapazität des Polymerfilms an, so daß $U_p(t_0)$ auf einen Wert unterhalb 3 kV absinkt. Nach der Polarisierung wird der Polymerfilm unter Beibehaltung der Parallelschaltung mit dem Polarisierungskondensator auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Widerstand in Reihe zur Gleichspannungsquelle wird mit $10\text{ k}\Omega$ gewählt, um einen zu starken Spannungstoß beim Aufladen des Polarisierungskondensators zu verhindern. Nach dem aufgezeigten Polarisierungsprozeß erhält der Polyvinylidenfluorid-Film einen piezoelektrischen Koeffizienten von 60 pC/N und einen pyroelektrischen Koeffizienten von $8\text{ nC/cm}^2\text{K}$.

Ausführungsbeispiel 5 (Schaltungsvariante 2):

Bei der Polarisierung von Polyvinylchlorid wird von uniaxial orientierten Filmen der Dicke von $0,01\text{ mm}$ ausgegangen (metallisierte Fläche 1 cm^2). Die Kapazität des mit dem Polymerfilm parallel geschalteten Polarisierungskondensators beträgt 4 nF , die angelegte Gleichspannung $U_G = 4\text{ kV}$. Die Polarisierung wird bei 70°C nach dem bereits beschriebenen Regime durchgeführt. Der erhaltene Wert für den piezoelektrischen Koeffizienten beträgt 60 pC/N und der Wert für den pyroelektrischen Koeffizienten $1\text{ nC/cm}^2\text{K}$.

030029/0541

-15.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung, die bei der Polarisierung von Polymerformkörpern von Wichtigkeit sind. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polarisierten Polymerformkörper finden in elektroakustischen Wandlern, piezoelektrischen Schaltern und beim Nachweis elektromagnetischer Strahlung in einem breiten Spektralbereich eine effektive Anwendung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Anordnung ist es möglich, überdurchschnittlich große Werte sowohl für die Polarisation als auch die piezo- und/oder pyroelektrischen Koeffizienten zu erhalten. Die beschriebene Anordnung bzw. das beschriebene Verfahren sind durch die Anwendung eines ladungsbegrenzenden Polarisierungskondensators charakterisiert.

- 16 -

Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

- 1 Polymerformkörper
- 2 Polarisierungskondensator
- 3 Gleichspannungsquelle
- 4 elektrisch leitender Kontakt
- 5 elektrisch leitender Kontakt
- 6 Spannungsmesser
- 7 Heizsystem
- 8 Kühlung
- 9 Quarz- oder Glimmerplatte
- 10 Thermoelement
- 11 Widerstand
- 12 Umschalter
- 13 Widerstand
- 14 Temperiersystem

030029/0541

- 18 -

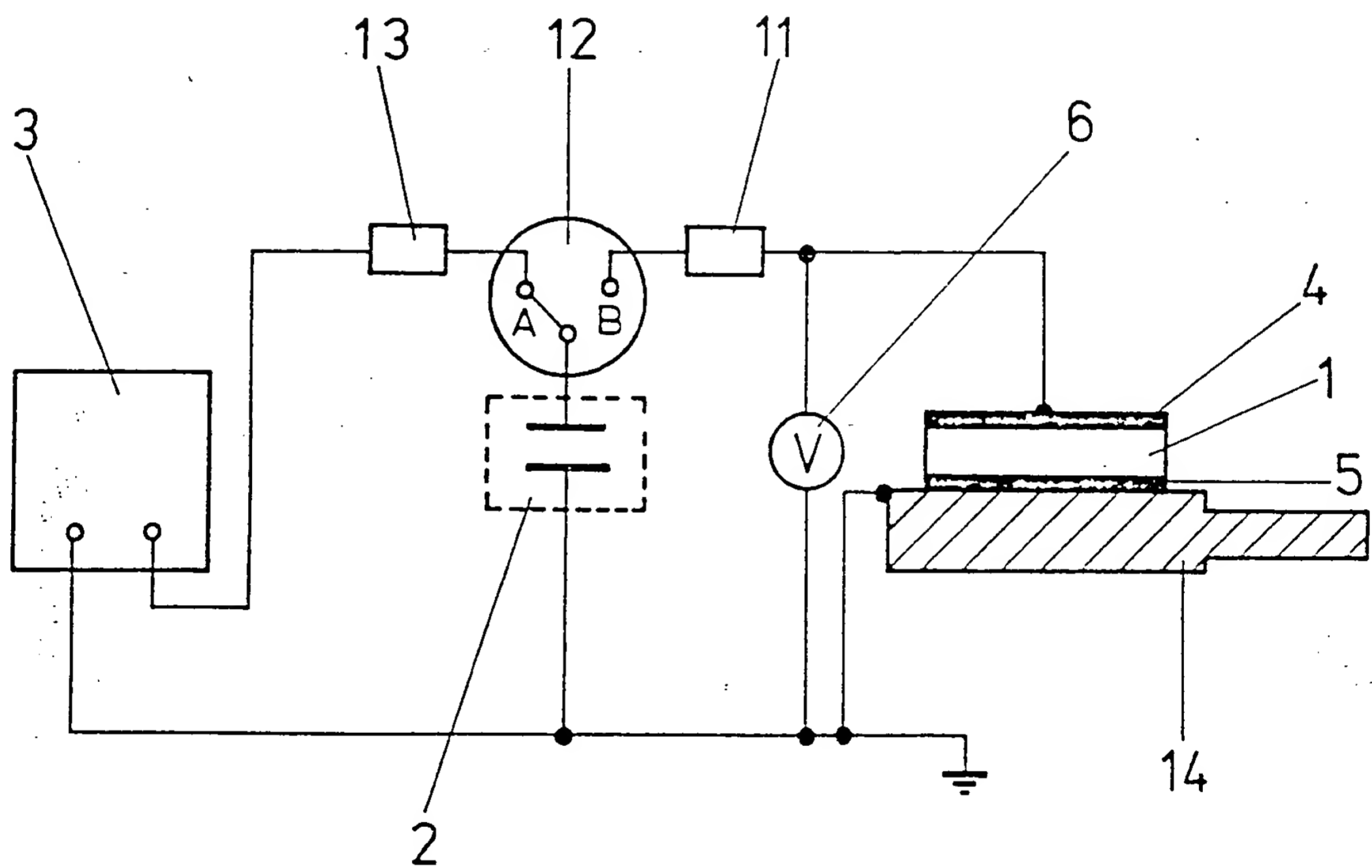


Fig.2

030029/0541

2947873

- 19 -

Nummer:

29 47 873

Int. Cl.²:

C 08 J 7/00

Anmeldetag:

28. November 1979

Offenlegungstag:

17. Juli 1980

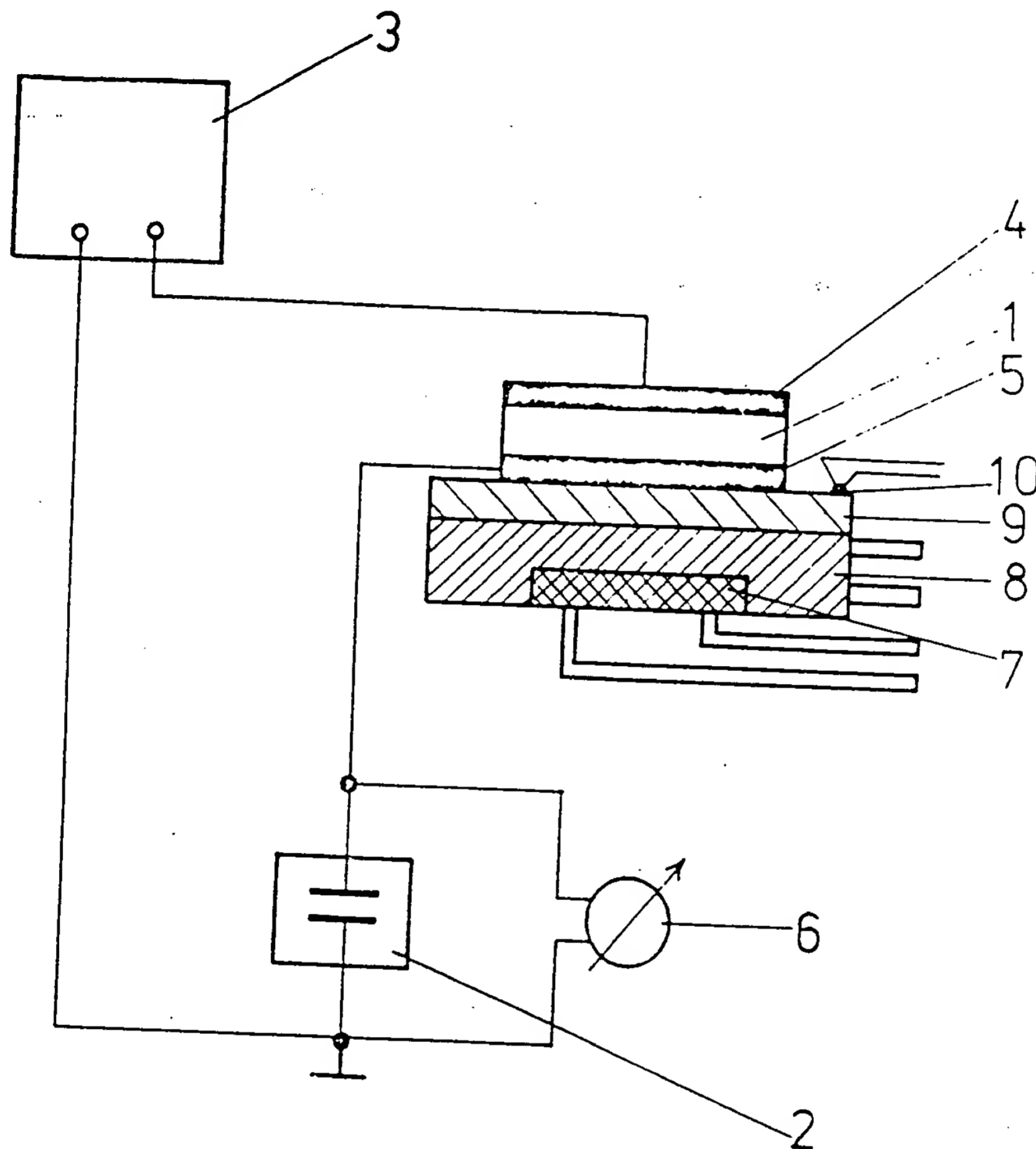


Fig.1

030029/0541